Elektrisches und thermisches Leitvermögen und Wiedemann-Franz'sche Zahl von Leichtmetallen und Magnesiumlegierungen.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. JOHANNES STAEBLER
aus Konstadt O/S.

Referent:
Prof. Dr. A. Eucken

Korreferent:
Prof. Dr. Sauerwald

Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1929

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 48, Friedrichstr. 231.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 5

Die Methode 7

1. Die Apparatur 7
2. Die Messung der Temperaturdifferenzen 9
3. Gaskorrektur und Eichung 11
4. Gang einer Messung 12
5. Messung der elektrischen Leitfähigkeit 13

Die einzelnen Meßreihen

1. Die reinen Metalle 14
2. Die Magnesiumlegierungen 19

Besprechung der Meßresultate 25

Zusammenfassung 29

Abbildungen 32–36

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545807_0107

Einleitung.

Die Leichtmetalle und ihre Legierungen spielen in der Industrie und im Maschinenbau der Jetztzeit eine immer größere Rolle. Ihre Verwendung als Bau- und Konstruktionsmaterial bedingt eine ständige Verbesserung ihrer Eigenschaften. Große Härte und Zugfestigkeit, die Möglichkeit des Gießens und Schmiedens, Zähigkeit und enormes Formänderungsvermögen sind erwünscht und werden durch mancherlei Zusätze zum reinen Metall mehr oder weniger erreicht. Alle diese Eigenschaften, auch das elektrische Leitvermögen, sind schon bei einer großen Anzahl von Legierungen bekannt und erforscht. Wenig ist noch auf dem Gebiete der Wärmeleitfähigkeit getan, die besonders beim Bau von Verbrennungskraftmaschinen aus Leichtmetall für den Automobil- und Flugzeugbau wichtig ist. Rasches Ableiten der im Zylinder erzeugten Wärme nach außen, also hohes Wärmeleitvermögen, soll mit allen sonstigen guten Eigenschaften eines Maschinenbaustoffes vereint sein. Das reine Metall scheidet hier überall schon von vornherein als viel zu weich oder in anderer Hinsicht als ungeeignet aus, die Legierungen beherrschen das Feld.

Es sollte nun das Wärmeleitvermögen einer Anzahl von Magnesiumlegierungen untersucht werden, die sowohl in der Art als der Menge ihrer Beimischungen verschieden waren. Die zunächst nur für 200° geplanten Messungen wurden bald bis zur Temperatur der flüssigen Luft ausgedehnt, um ein vollkommeneres Bild des Wärmeleitvermögens der Meßmaterialien innerhalb eines größeren Temperaturbereiches zu bekommen und auch das Verhalten der Stoffe bei tiefen Temperaturen kennenzulernen. Gleichzeitig regte das Vorhandensein von äußerst reinen Aluminium- und Magnesiumproben dazu an, neben der Wärmeleitfähigkeit λ auch das elektrische Leitvermögen $\varkappa$ und damit die Wiedemann-Franzsche Zahl $\frac{\lambda}{\varkappa}$ sowie die Lorenzsche Zahl $\frac{\lambda}{\varkappa \cdot T}$ in dem genannten Temperaturbereich zu ermitteln. So wurden an sämtlichen Materialien das thermische und elektrische Leitvermögen bei flüssiger Luft, 0°, 100° und 200° gemessen und die Berechnung von $\frac{\lambda}{\varkappa}$ und $\frac{\lambda}{\varkappa \cdot T}$ bei diesen Temperaturen durchgeführt.

Wie sich am Schluß der Messungen zeigte, wäre es im Interesse der Gewinnung allgemeiner, theoretisch verwertbarer Erkenntnisse zweckmäßig gewesen, die Auswahl der Legierungen systematischer vorzunehmen, als es aus Rücksicht auf ihre technische Bedeutung tatsächlich der Fall war. So konnte mancherlei nur vermutet werden, was sich vielleicht bei Vorhandensein des geeigneten Meßmaterials leicht hätte beweisen lassen. Merkwürdigerweise zeigte es sich, daß auch weitaus die meisten sonstigen, in der Literatur verstreuten Untersuchungen an dem gleichen Uebelstand kranken und meistens eine wirklich systematische Auswahl des Meßmaterials durchaus vermissen lassen. Ueberdies sind diese Messungen teilweise schon recht alt, so daß mangelnde Reinheit oder Bestimmtheit der Proben oder Ungenauigkeiten der Meßmethoden das Bild trüben.

Nur ganz vereinzelt finden sich Angaben über die thermische Vorbehandlung und den jeweiligen physikalischen Zustand der Meßkörper, von dem ja nach Masumoto[1]) das Wärmeleitvermögen ebenso wie das elektrische Leitvermögen in mehr oder weniger großem Umfange abhängt.

Ein wirklicher Einblick in die Einflüsse, von denen das elektrische und thermische Leitvermögen abhängt, wird zweifellos nur dann zu gewinnen sein, wenn bei zukünftigen Untersuchungen die Auswahl des Versuchsmaterials viel systematischer vorgenommen wird, als es bisher der Fall war.

[1]) Landolt-Börnstein. Phys.-chem. Tabellen. Ergänzungsband. S. 708.

Die Methode.

I. Die Apparatur.

Da die Aufgabe bestand, eine größere Menge Meßmaterial zu verarbeiten, sollte zunächst eine Methode ausgearbeitet werden, die die gleichzeitige Messung der Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit an zwei Stäben ermöglichen sollte. Diese Methode, bei welcher das Prinzip des geteilten Stabes mit dem der elektrischen Heizung vereinigt wurde, beruht darauf, daß man die in einem zylindrischen elektrischen Heizkörper entwickelte, genau bekannte Wärme nach beiden Seiten (durch die Grundflächen) zunächst durch je einen zylindrischen Meßkörper von bekanntem Material, sodann durch je einen solchen aus dem zu untersuchenden Material abfließen ließ. Wurde das sich stationär einstellende Temperaturgefälle in sämtlichen 4 Meßzylindern bestimmt, so konnte, wie man leicht übersieht, das Wärmeleitvermögen der beiden unbekannten Proben ohne weiteres errechnet werden. Leider traten dadurch, daß der elektrische Ofen mit den beiderseits angesetzten Versuchsstäben eine ziemliche Länge erreichte, erhebliche Schwierigkeiten auf, da es nicht ohne weiteres gelang, die Enden beider Stäbe auf genau gleiche Temperatur zu bringen. Hinzu kamen noch die große Oberfläche, die auf die Wärmeableitung durch das umgebende Gas einen sehr schlechten Einfluß hat, sowie die benötigte große Anzahl Thermoelemente und ganz besonders das Vorhandensein von vier Zwischenschichten. Auch das Abdichten des Außengefäßes macht infolge des großen Meßbereiches von — 190° bis + 200° erhebliche Schwierigkeiten. Schon hier wurde nach dem Versagen von reinem Zinn zum Löten eine Legierung von 87 Teilen Blei und 13 Teilen Antimon genommen, deren Schmelzpunkt bei 273° C liegt.

Es wurde daher nach vielen Versuchen und Erprobungen wieder auf die von Eucken und seinen Mitarbeitern[1]) bereits mehrfach benutzte Lees'sche Methode der elektrischen Heizung zurückgegriffen, die zwar jeweils immer nur einen Stab einzeln messen ließ, aber dafür sicherer und schließlich etwa ebenso schnell arbeitete wie das oben angedeutete Verfahren. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wurden indessen gegenüber den bisher benutzten Apparaten noch einige kleine Aenderungen angebracht. In Figur 1 ist die von mir

[1]) Eucken, Verh. d. d. Phys. Ges. 1916, S. 27. Eucken u. Schott, Verh. d. d. Phys. Ges. 16, 262, 1914. Eucken u. Neumann, Z.S. f. phys. Chem. 111, 431; 1924. Eucken u. Dittrich, Z.S. f. phys. Chem. 125, 711; 1927.

benutzte Apparatur dargestellt. Der elektrische Ofen A ist direkt in den Meßstab B eingesetzt, so daß eine Zwischenschicht vermieden ist. Die Zuleitungen zum Ofen werden durch 2 seitliche Schlitze C im Kopf des Meßstabes herausgeführt. Oben auf dem Ofen liegt ein kleiner Kupferdeckel D, dann eine dicke Lage Asbestpapier E, die den Stab gegen die Einspannvorrichtung F isoliert. Diese besteht aus einer starken Stahlfeder, die mit 2 dünnen Drähten an der Grundplatte G verspannt ist und den Stab dort fest andrückt. Auf den Rand der Grundplatte wird dann ein weiter Messingzylinder H aufgelötet, der sich über der Spannfeder in einem engen Rohr fortsetzt zur Weiterleitung der in einem Kabel zusammengefaßten Meßdrähte. Ein Stück Druckschlauch verbindet dieses Rohr mit einem gläsernen T-Stück. Oben werden die Drähte einzeln herausgeführt, ein Korken hineingesetzt und das Ganze mit Picein vergossen. Das seitliche Rohr führt zu einer Saugleitung, einer Gaszuleitung mit Trockenflasche und 2 Manometern. Das eine von diesen, etwa bis 120 mm reichend, zeigte den in der Apparatur vorhandenen Druck, während das andere nur als Sicherheitsventil fungieren sollte, wenn mehr als eine Atmosphäre Druck vorhanden war.

Der Anwendungsbereich der Apparatur wird nach tiefen Temperaturen hin nicht begrenzt, nach den hohen zu setzten die verwandten Isolationsmaterialien der Drähte und des Heizofens eine Grenze. Außerdem werden dann die Verluste durch Wärmeleitung des umgebenden Gases und die Strahlung verhältnismäßig hoch. Schon bei 200° zeigten sich, wie wir noch sehen werden, erhebliche Korrekturen nötig.

Die Grundlage für die Berechnung des Leitvermögens nach der geschilderten Methode, bei welcher im stationären Zustand gemessen wird, bildet die Gleichung:

$$Q = \lambda \cdot \frac{q}{l} \cdot \Delta T \qquad (1)$$

Diese Größen l und q wurden mit einer Präzisionsschublehre bestimmt. Die zugeführte Wärmemenge Q konnte nach der Gleichung $Q = I^2 \cdot W \cdot 0{,}2387$ ermittelt werden. Hierbei wurde die Stromstärke I mit einem besonders geeichten Nadirinstrument abgelesen. Der Widerstand des elektrischen Ofens wurde für jede Versuchstemperatur mit einer Meßbrücke ausgemessen.

Die zugeführte Wärmemenge Q kann aber nicht ohne weiteres in die obige Formel zur Errechnung von λ eingesetzt werden, da sie ja nicht ganz durch den Meßkörper geht. Ein Teil von ihr wird durch Strahlung, ein anderer durch das umgebende Gas abgeleitet. Der Strahlungsverlust läßt sich nicht so leicht feststellen, ist aber bei den in Frage kommenden Temperaturen sehr klein. Außerdem wurden, um die Strahlung noch mehr auszuschalten, die Körper vor dem Einbau blank geputzt. Die Erfassung der durch das umgebende Gas

verursachten Wärmeverluste ist noch in einem besonderen Abschnitt besprochen. Schließlich war noch zu prüfen, ob durch das Kabel Wärme entführt wird. Da ja die Drähte alle einzeln an den Meßkörper herantreten und sich erst über dem Ofen zum Kabel sammeln, kann die etwa fortgeleitete Wärmemenge schlecht ermittelt werden, ist aber bestimmt nicht groß. Bei flüssiger Luft könnte ja vielleicht noch Wärme durch das Kabel zugeführt werden. Es wurde deshalb eine Messung ohne Heizstrom gemacht, die Thermoelemente gaben keinen Ausschlag, was soviel besagt, daß die Wärmeleitung des Kabels vernachlässigt werden kann.

In der Bestimmung der Temperaturdifferenz ΔT, über die in dem folgenden Abschnitt ausführlicher gesprochen werden soll, bestand die Hauptaufgabe der Messung. Ihr mußte daher besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

II. Die Messung der Temperaturdifferenzen.

Die Temperaturdifferenz ΔT wurde durch 3 Thermoelemente (Fig. 1) bestimmt, und zwar durch ein Differentialthemoelement und zwei Thermoelemente, welche die Temperaturdifferenz zweier Punkte des Meßstabes gegenüber der Badtemperatur anzeigten. Da sich der Einbau der Lötstellen im Stabinnern schlecht ermöglichen ließ[1]), mußten die Elemente an der Außenfläche der Stäbe angebracht werden, wo sie in einer kleinen Rinne mit Stahlfedern festgeklemmt wurden. Mit je einem Element wurde die Temperatur an den 2 Meßstellen gemessen, ihre Kaltlötstellen waren auf Badtemperatur; das dritte Element saß mit seinen 2 isolierten Lötstellen direkt am Meßkörper und zeigte die Temperaturdifferenz direkt an. Die Kaltlötstellen der ersteren saßen an einer Glasperle P mit eingeschmolzenen Platindrähten, die sich in einem langen, in die Grundplatte eingelöteten Kupferrohr befanden, wo die Kaltlötstellen stets auf derselben Temperatur blieben. Da die Lötstellen des Differential- oder Kontrollelementes gegeneinander, also auch gegen den Stab, isoliert sein mußten, wurden sie mit Tauchlack in dünnes Papier eingeklebt und konnten dann samt dieser Umhüllung unter die Klemmfedern geschoben werden. Es zeigten sich selten zwischen den beiden Messungen größere Abweichungen als 4%; andernfalls saß ein Thermoelement nicht richtig und mußte nachgesehen werden.

---

[1]) Ein Anlöten kam bei den untersuchten Materialien von vornherein nicht in Frage. Leider zeigte es sich schon bei 100°, daß die meisten Meßstäbe und auch die Lötknoten oxydierten, so daß kein genügender elektrischer Kontakt vorhanden war. Das Bohren von Löchern von dem erforderlichen, kleinen Durchmesser (0,3—0,5 mm) erwies sich als undurchführbar, weil das Versuchsmaterial teils zu hart war, teils weil es wegen seiner Weichheit die Bohrer verschmierte und abbrach.

Die Thermoelemente waren aus Kupferdraht von 0,05 mm und Konstantandraht von 0,1 mm Stärke hergestellt. Vor Beginn der Messungen wurden sie über den gesamten Meßbereich von —190° bis +200° geeicht. Die E. M. K. der Thermoelemente wurde mit einem Spiegelgalvanometer gemessen. Dieses war vorher mit einem Normalelement geeicht worden und zeigte als Mittelwert aus vielen, während der Messungen gemachten Eichungen eine Empfindlichkeit von 3,2965 μV/cm. Zunächst wurde $\frac{dE}{dT}$ bei 0° bestimmt, indem die Lötstellen in zwei Temperaturbäder von etwa —2° und +2° gebracht wurden, deren Temperaturdifferenz mittels eines geeichten Beckmannthermometers auf etwa $^2/_{1000}$ Grad genau angegeben werden konnte. Es ergab sich hier: $\frac{dE}{dT} = 36{,}76\ \mu\,V/_{Grad}$. Für den Bereich von 0° bis 200° führten diesbezügliche Eichversuche zu der Formel

$$E = 38{,}993\,\vartheta + 0{,}0454\,\vartheta^2 - 0{,}000029225\,\vartheta^3,$$

wobei E die E. M. K. darstellt, die bei einer Temperaturdifferenz von 0° bis ϑ° auftritt[2]). Der Temperaturkoeffizient nimmt hiernach bei den mittleren Temperaturen, bei denen die Versuche ausgeführt wurden, folgende Werte an:

$$\text{Bei } 100°: \frac{dE}{dT} = 47{,}20\ \mu\,V/_{Grad}$$

$$\text{bei } 203°: \frac{dE}{dT} = 53{,}83\ \mu\,V/_{Grad}.$$

Bei den tiefen Temperaturen wurde die E. M. K. von 0° C gegen zwei Punkte gemessen, nämlich gegen

flüssigen Sauerstoff von 87,4° abs = —185,6° C
und flüssige Luft von 80,04° abs = —193,96° C

Die erhaltenen Ergebnisse ließen sich unmittelbar durch die von Eastman und Rodebusch[3]) angegebene Formel

$$E_T^{273} = 6\,710 - 0{,}18514 \cdot T^{1{,}837} - 4{,}38 \cdot T$$

ausdrücken, so daß dieselbe ohne Korrektion verwandt werden konnte.

Bei der Ermittlung der in Gleichung (1) einzusetzenden Werte für ΔT wurde $\frac{dE}{dT}$ selbstverständlich nicht für die Badtemperatur, sondern die stets etwas höher liegende, mittlere Stabtemperatur errechnet.

---

[2]) Eine sehr ähnliche Formel geben Adams und Johnston (Scil. Jorn. 33, 534 (1912) an:

$$E_0^{\vartheta} = 38{,}105 \cdot \vartheta + 0{,}0444 \cdot \vartheta^2 - 0{,}00002856 \cdot \vartheta^3$$

[3]) Journ. amer. chem. Soc. 40, 489 (1918).

III. Gaskorrektur und Eichung.

Eine große Rolle bei der genauen Bestimmung von λ spielen die durch das umgebende Gas verursachten Wärmeverluste. Sie würden wegfallen, könnte die ganze Messung im Vakuum vorgenommen werden. Diese Möglichkeit fiel von vornherein aus, da einmal die vielerlei Isolationsmaterialien dauernd Dämpfe abgegeben hätten, andererseits weil sonst kein genügender Wärmekontakt zwischen dem Meßstab und den Thermoelementen vorhanden gewesen wäre. So blieb nur die Möglichkeit, die schon früher von Eucken[1]) angewandte Methode der Gaskorrektur anzuwenden. Diese Methode beruht darauf, daß die Messungen in Gasen von verschiedenen Wärmeleitvermögen vorgenommen werden und daß man dann auf ein Gas mit dem Wärmeleitvermögen 0 (Vakuum) extrapoliert. Während nun diese Korrektur bisher nur auf graphischem Wege oder rechnerisch durchgeführt wurde[2]), ist hier der Versuch einer etwas genaueren Erfassung gemacht worden. Offenbar zerfällt die Korrektur in zwei Teile: Einmal wird oben am Ofenkopf Wärme nach oben und den Seiten abgeleitet, die gar nicht mehr in das Meßstück eintritt. Diese konnte durch die sogenannte Kopfkorrektur empirisch sehr einfach ermittelt werden, indem eine Anzahl Messungen lediglich mit dem frei hängenden Kopfstück eines Meßstabes[3]) in verschiedenen Gasen ausgeführt wurden. Dann aber geht noch eine gewisse Wärmemenge längs des Meßstückes nach den Seiten weg. Es war möglich, diese Korrektion durch Integration der bekannten Differentialgleichung bei Vorhandensein einer äußeren Wärmeleitung zu erfassen, doch erübrigt es sich, hier auf die verhältnismäßig langwierigen Rechnungen einzugehen, da die fragliche Korrektion nur sehr wenig ins Gewicht fiel. Zur Kontrolle der Versuchsanordnung und der anzubringenden Korrekturen wurde eine vollständige Messungsreihe an reinem Zink durchgeführt, da für dieses Material bereits recht zuverlässige Literaturwerte vorliegen. Es ergab sich gegenüber letzteren zunächst ein bemerkenswerter Unterschied, der darin bestand, daß die von mir gefundenen Werte von 0° bis 200° C merklich anstiegen, während die bisher gemessenen Zinkproben immer ein Abfallen von λ bei hohen Temperaturen gezeigt hatten. Da zu vermuten war, daß diese Diskrepanz durch falsche Anzeigen der außen sitzenden Thermoelemente bedingt war, wurde der Zinkstab nochmals gemessen, nachdem die Lötstellen der Thermoelemente in 0,4 mm feinen Bohrlöchern im Stabinnern mit Tauchlack eingebracht waren. Es zeigte sich nunmehr, daß die

---

[1]) Ann. der Phys. 34, 185; 1911.

[2]) Eucken u. Kuhn. Z.S. f. phys. Chem. 134, 193; 1928.

[3]) Ein solches war an der Stelle abgeschnitten worden, wo das eigentliche zylindrische Meßstück beginnt.

0°-Messung sich mit der bisherigen deckte, doch wurden bei 100° und 200° merklich kleinere λ-Werte gefunden, so daß nunmehr das charakteristische Absinken der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur zu Tage trat. Die Werte dieser Messung wurden nun genau korrigiert, eine kleine Streuung auf graphischem Wege ausgemittelt und dann als grundlegende Eichmessung verwandt, d. h. es wurde angenommen, daß der gleiche Fehler wie bei den mit außenliegenden Thermoelementen ermittelten Zinkwerten auch bei den Leichtmetallstäben vorhanden sei und korrigiert werden müßte, wodurch freilich die Genauigkeit dieser Messungen bei hohen Temperaturen etwas herabgemindert wird. Wie ein Vergleich der auf diese Weise für reines Aluminium gewonnenen λ-Werte (vgl. S. ??) mit den z. T. offenbar zuverlässigen Literaturwerten zeigt, gelang es auf diese Weise in der Tat, recht brauchbare Ergebnisse zu erzielen. Bei 0° und flüssiger Luft beträgt der Meßfehler, da ja alle möglichen Fehlerquellen ausgeschaltet sind, maximal etwa 3%; bei den hohen Temperaturen ist er auf 5 bis 6% einzuschätzen.

IV. Gang einer Messung.

Der Stab wurde zunächst auf die Grundplatte aufgeschliffen, mit Kerben für die Thermoelemente versehen, genau ausgemessen und dann eingespannt. Die Thermoelemente wurden angeklemmt und alle Isolationen an Ofen, Kabel usw. geprüft. Dann wurde das Gefäß darübergeschoben und verlötet, das Kabel oben eingegossen. Nach einer Druckprobe auf Dichtigkeit wurde die Apparatur an die Saugleitung gegeben und mit trockener Luft durchspült, um etwaige Lötdämpfe usw. zu entfernen. Schließlich wurde sie in das entsprechende Temperaturbad gesenkt und die Anschlüsse der einzelnen Drähte hergestellt. Bei den Messungen von 0° diente als Bad ein Eis-Wassergemisch in einem Dewargefäß, das dauernd gerührt wurde. Für 100° und 200° wurde ein elektrisch geheiztes Bad von Heißdampföl benutzt. (Siehe Skizze 2.) Dieses war durch eine gleichzeitig als Heizspiralenträger dienende Asbestwand in zwei Teile geteilt, in deren einem sich die Apparatur, in dem anderen ein kräftiger, durch Motor angetriebener Rührer befand. Durch geeignete Vorschaltwiderstände gelang es, das Bad oft über eine Stunde auf 0,2—0,4° genau zu halten. Bei tiefen Temperaturen wurde der Apparat einfach in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft gesenkt, deren Temperatur gleichzeitig mit einem Sauerstoffdampfdruck-Thermometer gemessen wurde. Nach etwa 15 Minuten hatte alles die Badtemperatur angenommen. Jetzt wurde geprüft, ob die Thermoelemente etwa Schluß mit der Heizleitung hätten oder parasitäre Thermokräfte sich bemerkbar machten. Beides wurde übrigens nie beobachtet. Nun wurde der Heizstrom eingeschaltet; nach etwa ½ Stunde war der stationäre Zustand erreicht, so daß die Messung

beginnen konnte. Ueber einen Umpoler wurden die Thermoelemente nacheinander ans Galvanometer gelegt. Um die dauernden Nullpunktermittelungen zu vermeiden, wurden die Thermokräfte alle kommutiert gemessen, auch das Galvanometer war auf diese Weise geeicht. Da sich letzteres sehr langsam einstellte, dauerte eine Ablesung der 3 Elemente etwa 5 Minuten, so daß jedes Element nach dieser Zeit erst wieder beobachtet werden konnte. Es wurden nun gewöhnlich 3 Ablesungen gemacht und aus ihnen das Mittel gebildet. Schwankten sie mehr als 3%, so war der stationäre Zustand noch nicht erreicht und die definitive Messung wurde noch 10 Minuten verschoben. Dann wurden die angenäherten Werte für λ errechnet, bei flüssiger Luft und 0° die Gaskorrektur und bei 100° und 200° die große Korrektur angebracht und die Werte in einer Kurve aufgetragen.

V. Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Ursprünglich sollten die in metallischer Berührung mit dem Meßstab befindlichen Thermoelemente gleichzeitig auch zur Messung des Spannungsunterschiedes an den Meßstellen dienen. So wären dann bei der Berechnung der Wiedemann-Franz'schen und der Lorenz'schen Zahl die Dimensionsgrößen l und q fehlerlos weggefallen und man hätte sich einen erneuten Aufbau sparen können. Aber dies war nicht möglich, weil Oxydhäutchen an den Lötknoten und den Versuchsstäben Uebergangswiderstände schufen, und dadurch genaue Ergebnisse verhinderten. So mußte eine neue Anordnung gewählt werden. An Stelle des Ofens wurde in den Stab ein massiver Kupferkern gesetzt, der unten in scharfe Spitzen ausgefeilt war und eine Stromzuführung bekam. Dann wurde der Stab in der üblichen Weise eingespannt, so daß sich die Spitzen des Kupferkernes fest in den Meßstab drückten und guten Kontakt gaben. An den Meßstellen wurden 2 starke Federbügel aus Neusilber herumgelegt, die sich mit sehr scharfen und blanken Stahlspitzen in die bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung benutzten Kerben einbissen. Von ihnen gingen die Leitungen zum Galvanometer. (Es wurde untersucht, ob der Uebergangswiderstand an den Spitzen eine Rolle spiele, und Messungen bei verschiedenen Lagen und Entfernungen der Spitzen gemacht. Die Abweichungen waren nie größer als innerhalb des Meßfehlers liegend.) Dann wurde ein mit dem geeichten Nadirinstrument gemessener Strom durch den Kupferkern, den Stab und die Grundplatte geschickt und der Spannungsunterschied an den Federn gemessen. Bei jeder Temperatur wurden so 4 bis 5 Messungen mit verschiedenen Stromstärken gemacht und der Mittelwert für die Berechnung von $\varkappa$ verwandt. Eine Korrektur ist hier nicht nötig, da keine ins Gewicht fallende Fehlerquelle wirksam war. Vor jeder Messung wurde auf parasitäre Thermokräfte geprüft. Ein Erwärmen

des Stabes durch den Strom und damit ein Steigen des Widerstandes kommt nicht in Frage, da der Widerstand der dicken Stäbe ganz minimal war und der sehr kleine Strom ja nur wenige Sekunden floß.

Die einzelnen Meßreihen[1]).

1. Die reinen Metalle.

Aluminium und Magnesium sind als äußerst rein unter der Bezeichnung „Kokillenguß" geliefert worden. Das Zink wurde unter Vakuum in einem weiten Quarzrohr geschmolzen und dann durch Eintauchen in kaltes Wasser zum raschen Erstarren gebracht. Es zeigte keinerlei Blasen- oder Lunkerbildung.

Zink. (Hierzu Figur 3.)

Das gemessene Zink war von der Firma Kahlbaum als reinstes Material geliefert worden[2]).

T	λ (kalorische Einheit)	λ (elektrische Einheit)	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^{8}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^{8}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
83.2	0.300	1.256	60.32	208.2	0.2935	2.503	0.963
273	0.299	1.252	17.66	709.1	1.0000	2.599	1.000
374	0.298	1.248	12.76	978.6	1.3790	2.616	1.006
476	0.296	1.239	9.65	1 284.0	1.8100	2.698	1.038

Sowohl die Werte der Wärme- wie der elektrischen Leitfähigkeit liegen etwas höher als Literaturwerte. Als Beispiel seien einige Werte bei 0° angegeben[3]).

Jäger u. Diesselhorst (1900) $\lambda = 0{,}266 \; \frac{\lambda}{\varkappa T} = 2{,}31$

Lees (1908) $\lambda = 0{,}269 \; \frac{\lambda}{\varkappa T} = 2{,}45$

Konno (1919) $\lambda = 0{,}270 \; \frac{\lambda}{\varkappa T} = 2{,}41$

---

[1]) Das Versuchsmaterial mit Ausnahme des Zink wurde mir freundlichst von der I. G. Farbenindustrie, Werk Bitterfeld, Abt. Leichtmetalle, zur Verfügung gestellt.

[2]) In den nachfolgenden Tabellen ist das Wärmeleitvermögen außer in $\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{Grad} \cdot \text{sek.}}$ noch in $\frac{\text{Watt}}{\text{cm} \cdot \text{Grad}}$ angegeben, da diese Größen bei der Errechnung der Wiedemann-Franz'schen und Lorenz'schen Zahl von anderen Beobachtern verwandt wurden, wodurch ein Vergleich mit diesen erleichtert wird.

[3]) Guertler, Metallographie, 2. Bd. 2. Teil, 6. Heft, 4. Liefg. S. 70 u. f.

Nur Jäger und Diesselhorst gaben an, daß ihr Material etwas verunreinigt war. Die höheren Werte der anderen Beobachter zeigen die bessere Reinheit des Meßmaterials.

Ferner hat noch Schofield 99,8%iges Zink bei hohen Temperaturen gemessen[4]). Er findet

bei 100° $\lambda = 0{,}255$
bei 200° $\lambda = 0{,}243$
bei 300° $\lambda = 0{,}235$

Diese Werte sind aus seinen Kurven interpoliert.

Sehr reines Zink untersuchten Bidwell und Lewis[5]) in letzter Zeit auch an einem Einkristall. Sie fanden folgende Werte:

t° C	polykristallin	Einkristall
— 190	0,325	0,360
0	0,272	0,305
100	0,255	0,287
200	0,241	— —

Der sehr starke Abfall der λ-Kurven dieser Beobachtung erscheint allerdings sehr unwahrscheinlich.

Das elektrische Leitvermögen $\varkappa$ wurde von Jäger und Diesselhorst an besonders reinem Zink gemessen[6]) und bei

18° mit $16{,}51 \cdot 10^{-4}$
100° mit $12{,}59 \cdot 10^{-4}$

ermittelt. Die hier festgestellten Werte liegen noch etwas höher, so daß auf größere Reinheit geschlossen werden kann.

$\frac{\lambda}{\varkappa}$ steigt nahezu gradlinig an. Die Werte für $\frac{\lambda}{\varkappa \cdot T}$ fallen nach tiefen Temperaturen zu ab und sollen bei + 200° nach Konno ihr Maximum erreichen. Tatsächlich ist bis dahin ein Anstieg zu sehen.

Aluminium. (Hierzu Fig. 3.)

Das Aluminium wurde als ganz besonders rein angeliefert. Ueber den Verlauf der λ-Kurve bei hohen Temperaturen bestehen noch Unklarheiten. Während z. B. Konno einen Abfall feststellt, steigt nach Angell und anderen die Kurve dort an. Die von mir gemessene Kurve fällt deutlich ab. Der für λ bei 100° gemessene Punkt fällt

---

[4]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. Ergänz. Bd. S. 708. Proc. Roy. Soc. London, (A), 107, 206; 1925 Nr. 742.

[5]) Phys. Review, 2. Serie Bd. 33, Nr. 2. Februar 1929, S. 249.

[6]) Guertler, Metallogr. 2. II. 6. 1. Lfg. S. 72.

etwas heraus und wurde durch Interpolation richtiggestellt. Es zeigte sich, daß die 100°-Werte oft etwas streuten. Die Ursache hierfür waren kleine Schwankungen der Badtemperatur, die dadurch bedingt waren, daß das Oel des Heizbades bei dieser Temperatur noch zu zäh war und durch die Rührvorrichtung nicht genügend durchgemischt wurde. Die Konstanz der Lorenz'schen Zahl zeigt dann, daß der 100°-Wert offenbar sehr genau interpoliert ist.

T	λ (kalorische Einheit)	λ (elektrische Einheit)	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^{8}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^{8}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
89	0.608	2.547	138.0	184.6	0.303	2.075	0.929
273	0.539	2.258	37.04	609.4	1.000	2.233	1.000
374	0.530	2.220	25.50	870.9	1.428	2.328	1.042
746	0.525	2.200	19.38	1 135.0	1.862	2.385	1.060

Auch hier verläuft $\frac{\lambda}{\varkappa}$ gradlinig ansteigend, während $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ nach den tiefen Temperaturen zu absinkt. Das Ansteigen der λ-Kurve bei flüssiger Luft ist offenbar durch das Zunehmen der Kristalleitfähigkeit im Metall bedingt.

Messungen an sehr reinem Aluminium sind in letzter Zeit von Grüneisen und Goens gemacht worden[7]), allerdings nur bei tiefen Temperaturen.

Extrapoliert man aus den hier gemessenen Werten einen der Grüneisen und Goen'schen Temperatur entsprechenden, so zeigt sich folgendes Bild:

T	Nr. der Probe von Grüneisen u. Goens	$\lambda \cdot \left(\frac{\text{Watt}}{\text{cm Grad}}\right)$	Hier gemessen:
83.2°	1	3.46	
	3	3.45	
	100	2.67	$\lambda = 2.56$
	101	2.45	
	21	2.08	

Mithin liegt das von mir benutzte Al zwischen den Grüneisen und Goens'schen Proben Nr. 100 und 101, während das Material Nr. 1 noch lange nicht in seiner Reinheit erreicht wird. Sonst kommen noch folgende Werte aus der Literatur zum Vergleich in Frage:

Bei 0°	Eigene Messung: $\lambda = 0{,}539$	
Beobachter	$\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{Grad} \cdot \text{sek}}$	Bemerkung
Konno[7])	0,505	
Lees[8])	0,502	(99%!)

Bei 0°	Eigene Messung: $\varkappa = 37{,}04 \cdot 10^{-4}$	
Beobachter	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	Bemerkungen
Jaeger und Diesselhorst[8])	31,58	(99%!)
Nikolai[9])	38,18	
Jaeger[9])	34,24	
Broniewski[10])	40,1	
Grassi[11])	37,8	

Ferner bei hohen Temperaturen die Werte von Schofield[12]):

Bei 100°	0,53
200°	0,535
300°	0,54

für 99,7% Aluminium, gegossen, geglüht, gezogen und nochmals geglüht.

Ebenfalls bei höheren Temperaturen ermittelte E. Griffiths[13]) das Wärmeleitvermögen an einem Aluminium-Einkristall von 99,6% Reinheit (0,2% Si; 0,2% Fe). Sie fand folgende Werte:

T° Celsius	λ
76,4	0,551
127,4	0,552
163,9	0,557

Die dritte Stelle gibt sie nur unter Vorbehalt an, so daß λ also als fast temperaturunabhängig erscheint. Das elektrische Leitvermögen des Einkristalls ermittelte sie mit

$$\varkappa = 34{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 18° \text{ C.}$$

[7]) Z.S. f. Phys. 44, 615; 1927.
[8]) Guertler, Metallogr. 2., II. 6. 4. Lfg. S. 64.
[9]) Guertler, Metallogr. 2. II. 6. 1. Lfg. S. 65 ff.
[10]) Guertler, Metallogr. 2. II. 6. 2. Lfg. S. 453.
[11]) Atti di Torino 58, 143. 1923. Nr. 415.
[12]) Landolt-Börnstein. Erg.-Bd. S. 708 und Procedings 107, 206; 1925 Nr. 742.
[13]) Proceedings of the Royal Society. Serie A, Bd. 115, 1927, S. 236.

Die Lorenz'sche Zahl $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ hat Schofield bei seinen schon zitierten Messungen auch bestimmt[14]). Er findet bei 99,7%igem Aluminium:

bei 100° ist $\lambda = 2{,}23 \cdot 10^8$
200° $= 2{,}36 \cdot 10^8$
300° $= 2{,}44 \cdot 10^8$

also sehr gut mit den hier gemessenen Werten übereinstimmende Resultate.

Magnesium. (Hierzu Fig. 3.)

Messungen an ebenso reinem Magnesium, wie das hier benutzte, sind noch nicht gemacht worden.

T	λ kalorisch	λ elektrisch	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
80	0.447	1.873	122.0	153.5	0.228	1.918	0.778
273	0.411	1.722	25.58	673.2	1.000	2.467	1.000
374	0.398	1.667	18.00	926.0	1.375	2.477	1.004
476	0.389	1.630	13.75	1 285.0	1.761	2.490	1.010

Hier zeigt sich ein besonders starker Abfall der $\frac{\lambda}{\varkappa T}$-Kurve bei tiefen Temperaturen, trotzdem λ sehr stark zunimmt.

Das Leitvermögen ist nur von Lorenz untersucht worden, der bei 0° einen Wert $\lambda = 0{,}376$ fand und den gleichen Wert bei 100°. Er erhält für $\frac{\lambda}{\varkappa}$ bei 0° $645 \cdot 10^8$ und für $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ den Wert 2,36.

Magnesium von 99,76% Reingehalt (0,18% Si + 0,05% Al + 0,01% Fe) hat Masumoto bei 30° gemessen. Er findet folgende Werte:

Material gegossen, ungeglüht $\lambda = 0{,}354$[15])
Material gegossen, bei 450° geglüht $\lambda = 0{,}366$

Ferner maß Schofield[16]) Magnesium von 99,6% Reinheit bei hohen Temperaturen.

T° C.	λ
100	0,335
200	0,325
300	0,315

[14]) Proceedings of the Royal Society. Serie A, Bd. 107, 1925, S. 218.
[15]) Landolt-Börnstein, Ergänz. Bd. S. 708.
[16]) Landolt-Börnstein. Ergänz. Bd. S. 708.

Dieses Material kommt bezüglich seiner Verunreinigung schon an die ersten, später noch angegebenen Mg-Legierungen (M 05 K mit 0,5% Mn; K 310 mit 0,7% Si) heran.

Das elektrische Leitvermögen zeigt folgende Vergleichsmöglichkeiten:

t° C	Hier gemessen	Nikolai[17])
— 189°	118	78,4
0°	25,58	23,19
100°	18,10	16,90
200°	13,90	13,19

Für die Lorenz'sche Zahl $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ gibt Schofield[18]) aus seinen Messungen an

$$\text{bei } 100° \quad \frac{\lambda}{\varkappa T} = 2{,}31$$

$$200° \quad = 2{,}32$$

für Magnesium von 99,6 % Reingehalt.

2. Die Magnesium-Legierungen.

Sämtliche gemessenen Legierungen sind unter der Bezeichnung „Kokillenguß" geliefert worden. Literaturwerte zum Vergleich mit den gemessenen sind lediglich beim elektrischen Leitvermögen vorhanden. Auch diese sind zum größten Teil schon sehr alt und an unreinem Metall gewonnen worden. Sie sind bei den einzelnen Legierungsreihen angegeben. Ueber Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Aluminium- und Magnesiumlegierungen berichten in den Comptes rendus C. Vernotte und M. Pellegrin[1]). Leider geben sie nur die Meßmethode und keinerlei Zahlenwerte oder Kurven an. — Sämtliche Magnesiumlegierungen oxydierten besonders bei hohen Temperaturen sehr stark und waren auch teilweise gegen Wasser sehr empfindlich, das sie direkt anfraß. Daher mußte besonderer Wert darauf gelegt werden, daß nicht etwa beim Zulöten der Apparatur Lötwasserdämpfe oder feuchte Luft eindrangen. Es wurde immer ohne Lötwasser gelötet und die Apparatur vor der Messung mit getrockneter Luft durchspült. Eine Besprechung der Gesamtresultate findet weiter unten statt.

Die gemessenen Werte wurden jeweils aufgezeichnet und aus den gezeichneten Kurven bei kleinen Streuungen korrigiert. Mit ihnen wurden dann die Werte für $\frac{\lambda}{\varkappa}$ und $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ errechnet.

[17]) Guertler, Metallographie.
[18]) Proceedings, Bd. 107, 1925, S. 218.
[1]) Comptes rendus, 185, S. 844; 1927, Nr. 17.

Mg - Mn.

Es wurden 4 Proben gemessen mit 0,5%, 0,8%, 2% und 3,54% Mn und folgende Werte gefunden:

T	λ kalorisch	λ elektrisch	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
		Stab M 05 K		0,5% Mn			
87	0.320	1.340	93.9	143.0	0.1700	1.640	0.540
273	0.382	1.600	19.05	840.0	1.0000	3.076	1.000
374	0.390	1.634	13.26	1 232.0	1.466	3.294	1.070
476	0.393	1.646	10.60	1 553	1.848	3.262	1.060
		Stab M 08 K		0,8% Mn			
87	0.292	1.223	64.46	189.7	0.2147	2.180	0.674
273	0.377	1.579	17.88	883.5	1.0000	3.235	1.000
374	0.383	1.604	12.30	1 304.0	1.476	3.485	1.076
476	0.386	1.617	10.00	1 617.0	1.830	3.396	1.050
		Stab M 20 K		2% Mn.			
87	0.161	0.6744	38.50	175.2	0.214	2.014	0.671
273	0.281	1.176	14.37	818.9	1.000	2.999	1.000
374	0.297	1.244	11.00	1 131.0	1.380	3.024	1.008
476	0.313	1.311	8.70	1 507.0	1.840	3.166	1.056
		Stab M 35 K		3,54% Mn			
87	0.135	0.5657	29.5	191.7	0.2265	2.204	0.711
273	0.2436	1.020	12.06	846.2	1.000	3.100	1.000
374	0.270	1.131	9.8	1 154.0	1.363	3.085	0.995
476	0.295	1.235	8.0	1 544.0	1.824	3.085	0.995

Die Lorenz'sche Zahl ist bei den Legierungen also größer als bei den reinen Metallen. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß das Elektrizitätsleitvermögen durch Beimengungen viel stärker beeinflußt wird als die Wärmeleitfähigkeit, so daß der Nenner von $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ rascher abnimmt als der Zähler. Nach den tiefen Temperaturen zeigt sich auch hier das Abfallen der $\frac{\lambda}{\varkappa T}$-Kurve, nur noch stärker, weil λ bei tiefen Temperaturen ja nun auch fällt und nicht wie bei reinen Metallen ansteigt.

Diese starke Abnahme der beiden Leitvermögen bei wachsendem Mn-Gehalt spricht unbedingt für das Auftreten einer ersten Legierung (Mischkristall). Das widersprach zunächst den bisher

gefundenen Zustandsdiagrammen, die keine Mischkristallbildung erkennen ließen[2]). Neuerdings sind jedoch in dem System Mg-Mn tatsächlich magnesiumreiche Mischkristalle gefunden worden[3]). Leider sind die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen, so daß auch noch nichts weiter gesagt werden kann.

Mg-Al.

Es standen 3 Proben von 6%, 8% und 12% Al-Gehalt zur Verfügung, die folgende Meßergebnisse zeigten.

T	λ kalorisch	λ elektrisch	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
		Stab 312			6% Al		
87	0.1400	0.5864	14.70	398.8	0.3996	4.584	1.254
273	0.1914	0.8015	8.035	997.8	1.0000	3.654	1.000
374	0.2136	0.8951	6.47	1 384.0	1.386	3.699	1.012
476	0.232	0.972	5.99	1 622.0	1.626	3.407	0.933
		Stab 314			8% Al		
87	0.100	0.4188	13.32	314.5	0.355	3.615	1.113
273	0.1546	0.6472	7.31	886.0	1.000	3.246	1.000
374	0.1758	0.7360	5.95	1 236.0	1.396	3.306	1.018
476	0.1934	0.8099	5.55	1 459.0	1.647	3.064	0.944
		Stab 313			12% Al		
87	0.08	0.3350	9.65	347.2	0.3555	3.991	1.115
273	0.1397	0.5850	5.99	976.8	1.000	3.579	1.000
374	0.163	0.6830	5.27	1 296.0	1.326	3.463	0.968
476	0.1815	0.7600	4.904	1 550.0	1.587	3.255	0.9094

Die bis zu der 12%igen Legierung wahrzunehmende Verminderung der beiden Leitvermögen spricht sehr dafür, daß auch in der Al-reichsten Probe das meiste Aluminium als (labiles) Mischkristall mit dem Mg vereinigt war[4]).

[2]) W. Schmidt, Ztschr. f. Metallkunde 19, 452 (1927).

[3]) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung.

[4]) Nach einer Untersuchung von Schmidt (siehe vorn), der das Gebiet der festen Lösung (kleine Al-Gehalte) näher untersuchte, erstreckt sich die Mischkristallbildung bei Zimmertemperatur bis etwa 7,5% Al. Bei höheren Temperaturen steigt der Al-Gehalt der Mischkristalle bis auf den Maximalwert von 11% bei 436°, worauf bekanntlich die Veredelbarkeit der Mg-Al-Legierungen mit 7,5% bis 11% Al beruht.

Mg-Si.

Hier standen 2 Stäbe mit 0,7% und 1,5% Si zur Verfügung, für die folgende Werte ermittelt wurden:

T	λ kalorisch	λ elektrisch	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
		Stab 310			0,7% Si		
87	0.262	1.097	113	97.15	0.1234	1.116	0.3875
273	0.352	1.475	18.76	786.5	1.000	2,881	1.000
374	0.354	1.483	12.96	1 144.0	1.454	3.059	1.061
476	0.355	1.487	10.04	1 481.0	1.882	3.111	1.079
		Stab 311			1,5% Si		
87	0.227	0.951	108	88.05	1.1093	1.012	0.3645
273	0.334	1.398	17.37	805	1.000	2.949	1.000
374	0.335	1.403	11.72	1 197	1.486	3.200	1.084
476	0.336	1.407	8.93	1 576	1.958	3.310	1.123

Die $\frac{\lambda}{\varkappa}$-Kurven verlaufen hier äußerst gradlinig ansteigend.

Hier besteht zunächst noch derselbe Gegensatz wie anfangs bei dem System Mg-Mn, da nach dem Zustandsdiagramm keine Mischkristallbildung eintreten soll. Ein endgültiges Urteil sei auch hier noch hinausgeschoben[5]).

Mg-Ce.

Zwei Proben mit 8% und 12% Ce wurden untersucht. Das Zustandsdiagramm zeigt einen eutektischen Punkt, eine Löslichkeit von Ce in festem Mg ist noch nicht festgestellt worden.

T	λ kalorisch	λ elektrisch	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
		Stab 348			8% Ce		
87	0.253	1.059	74.02	143.1	0.160	1.645	0.502
273	0.299	1.252	14.00	894.9	1.000	3.275	1.000
374	0.325	1.362	10.07	1 353	1.512	3.617	1.104
476	0.340	1.424	8.22	1 732	1.936	3.637	1.111
		Stab 349			12% Ce		
87	0.193	0.809	45.50	177.8	0.1985	2.043	0.623
273	0.2458	1.029	11.50	895.4	1.000	3.279	1.000
374	0.277	1.160	8.79	1 319	1.472	3.525	1.075
476	0.300	1.2565	7.324	1 715	1.915	3.601	1.098

[5]) Nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung von Herrn Dr.-Ing. W. Schmidt erstreckt sich die Mischkristallbildung bei Zimmertemperatur höchstens bis 0,05% Si.

Mg-Cu. Mg-Zn. Mg-Cd.

Es wurden 3 Stäbe untersucht, die je 8% Cu, Zn und Cd enthielten. Zwei dieser Legierungen sind schon besonders auf ihre elektrischen Eigenschaften hin untersucht worden. Stepanow[6]) ermittelte 1912 die elektrische Leitfähigkeit von Mg-Cu und Mg-Zn.

Hier wurden folgende Werte gefunden:

T	λ kalorisch	λ elektrisch	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
		K 315			8% Cu		
87	0.21	0.880	43.0	204.5	0.2882	2.352	0.904
273	0.298	1.247	17.57	710	1.000	2.601	1.000
374	0.310	1.298	14.05	927.5	1.306	2.480	0.954
476	0.317	1.328	10.70	1 241	1.748	2.607	1.002
		K 324			8% Zn		
87	0.212	0.888	34.00	261.0	0.336	3.000	1.054
273	0.2849	1.193	15.37	776·3	1.000	2.845	1.000
374	0.304	1.273	11.50	1 107.0	1.426	2.961	1.040
476	0.322	1.349	8.50	1 587.0	2.044	3.333	1.172
		K 325			8% Cd		
87	0.311	1.303	85.0	153.3	0.1994	1.762	0.625
273	0.338	1.417	18.43	769.0	1.000	2.818	1.000
374	0.353	1.478	14.85	996.0	1.294	2.661	0.945
476	0.369	1.546	11.33	1 368.0	1.779	2.875	1.020

Die Wärmeleitfähigkeit wird durch die Beimengungen in der gleichen Weise herabgedrückt wie die elektrische Leitfähigkeit, am geringsten durch Cd, dann durch Cu und am tiefsten durch Zn. Nur nach den hohen Temperaturen zu steigt die λ-Kurve der Legierung Mg-Zn rascher als die beiden anderen, während Mg-Cu nach tiefen Temperaturen zu am stärksten abfällt.

Bei K 324 ist der Wert $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ bei 87° abs. größer als bei den anderen Temperaturen, das elektrische Leitvermögen wird wesentlich stärker herabgedrückt als die Wärmeleitfähigkeit.

Mg-Al-Si.

Schließlich wurden noch 4 Proben einer ternären Legierung gemessen mit einem Grundgehalt von 2% Si und je 6%, 8%, 10% und 12% Al, die folgende Werte ergaben.

[6]) Guertler, Metallographie, 2. II. 6. S. 445, 448.

T	λ kalorisch	λ elektrisch	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} \cdot 10^8$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$
		AS 62 K		2% Si, 6% Al			
87	0.115	0.4816	9.98	482.7	0.509	5.550	1.480
273	0.164	0.6870	7.24	949	1.000	3.474	1.000
374	0.188	0.788	6.31	1 248	1.315	3.336	0.961
476	0.200	0.838	5.75	1 457	1.535	3.062	0.882
		AS 82 K		2% Si, 8% Al			
87	0.090	0.3769	9.15	412	0.435	4.735	1.366
273	0.145	0 6075	6.42	947	1.000	3.465	1.000
374	0.172	0.7207	5.53	1 303	1.376	3.484	1.005
476	0.186	0.779	5.19	1 500	1.584	3.154	0.967
		AS 102 K		2% Si, 10% Al			
87	0.069	0.289	8.83	327.2	0.3715	3.760	1.166
273	0.132	0.553	6.28	881	1.000	3.224	1.000
374	0.163	0.683	5.16	1 323	1.301	3.537	1.097
476	0.180	0.754	4.70	1 604	1.821	3.370	1.046
		AS 122 K		2% Si, 12% Al			
87	0.066	0.2765	8.71	317.4	0.3454	3.647	1.152
273	0.128	0.536	6.20	864.7	1.0000	3.166	1.000
374	0.158	0.662	5.10	1 298	1.501	3.469	1.095
476	0.174	0.729	4.62	1 578	1.825	3.314	1.046

Es zeigt sich, daß bei den 4 ternären Proben das Elektrizitätsleitvermögen besonders bei tiefen Temperaturen ganz erheblich herabgesetzt wird. Demzufolge gehen dort auch die Werte für $\frac{\lambda}{\varkappa}$ wesentlich in die Höhe. Die Werte $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ steigen sogar so, daß nicht wie bei den anderen Legierungen und auch den reinen Metallen ein Maximum bei den hohen Temperaturen liegt, sondern dieses Maximum von $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ rückt deutlich nach den tiefen Temperaturen hin.

Näheres über das Zustandsdiagramm dieses Systems ist nicht bekannt, nach den bisherigen Beobachtungen sollte das Si nicht in merklicher Menge in fester Lösung vorhanden sein.

Besprechung der Meßresultate.

Um den Einfluß der verschiedenen Beimengungen auf die Leitvermögen der reinen Metalle zu übersehen, wurden die erhaltenen Werte von λ und $\varkappa$ in einem Diagramm aufgezeichnet, dessen Abszissenachse die Beimengungen in Molprozenten zeigte (Fig. 7 u. 8). Dabei ergab sich nun, daß sowohl bei der thermischen als auch bei der elektrischen Leitfähigkeit, deren Messungen ja wegen des Fortfalles einer Korrektur besonders genau sind, sich durch die Punkte gleichwertiger Elemente eine Kurve legen läßt. Sowohl durch die Punkte der Mg-Ce und der Mg-Al, als auch durch die Punkte der Mg-Zn und Mg-Cd-Messungen können gemeinsame Kurven gezeichnet werden. Der Wert für Mg-Cu liegt abseits, über den anderen Kurven. Figur 7 und 8 zeigen dieses Diagramm für 0°. Es gewinnt hiermit den Anschein, als ob die Leitfähigkeit des reinen Metalles durch kleinere Beimengungen derselben Wertigkeitsgruppe in der gleichen Weise herabgesetzt werde, d. h., daß es gleichgültig ist, ob 1 Mol Cd oder Zn oder eines anderen zweiwertigen Elementes zugesetzt wird. Vergleicht man die für die einzelnen Wertigkeitsgruppen geltenden Kurvenzüge miteinander, so zeigt sich, daß der Einfluß eines n-wertigen Metalles etwa n-mal größer ist, als der eines einwertigen, daß man also zu einer angenähert universellen Kurve gelangen würde, wenn man als Abszisse nicht die Molprozente, sondern die Aequivalentgewichtsprozente (d. h. die Molprozente multipliziert mit der Wertigkeit) verwenden würde. Ob diesem Ergebnis indessen eine tiefere Bedeutung zukommt, muß als zweifelhaft bezeichnet werden, da überhaupt nur dann ein direkter Vergleich der für die verschiedenen Legierungen erhaltenen Werte zulässig erscheint, wenn dieselben sich in allen Fällen im gleichen Zustand befinden, d. h. wenn in allen Fällen reine, einphasige Mischkristalle vorgelegen hätten. Zieht man die theoretisch ermittelten Zustandsdiagramme zur Beurteilung heran, so muß man feststellen, daß diese Bedingung bei den meisten Legierungen nicht erfüllt war, sondern daß sie zweiphasig waren[1]). Auf der anderen Seite muß

[1]) Bei den Punkten derjenigen Legierungen, bei denen die Sättigungswerte der Mischkristallbildung überschritten waren, sind in der Figur 7 u. 8 nach links zeigende Pfeile angebracht, welche andeuten sollen, daß die eingetragenen Punkte weiter nach kleineren Molprozenten verschoben werden müßten, um zu der für reine Mischkristallbildung (evtl. gesättigte Mischkristallbildung) gültigen Kurve zu gelangen.

freilich betont werden, daß gerade das Verhalten der beiden Leitfähigkeiten, die ja durchweg selbst durch geringe Zusätze recht stark herabgesetzt werden, dafür spricht, daß eine Mischkristallbildung möglicherweise doch zumindestens in höherem Umfange, als es das Zustandsdiagramm erwarten läßt, stattgefunden hat[2]).

Da hiernach auf alle Fälle die an Mg-Legierungen erhaltenen Werte nicht als ausreichend anzusehen waren, um die unmittelbar aus Figur 7 und 8 abzulesende Regelmäßigkeit als gesichert bezeichnen zu können, wurde versucht, ältere Messungen an Legierungen zur Beurteilung heranzuziehen, bei denen es sich zufolge des Zustanddiagrammes mit Sicherheit um einphasige Mischkristalle handelte. Leider zeigte es sich, daß nur ein sehr kleiner Teil der gewonnenen Ergebnisse verwertbar war. Zwar ist besonders die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen schon sehr häufig untersucht worden, aber immer handelte es sich entweder um verschiedene Grundmetalle oder aber die Meßpunkte streuten so, daß an ein exaktes Auswerten nicht zu denken war. In vielen Fällen mag hieran ein mangelnder Reinheitsgrad des Versuchsmaterials die Schuld tragen, was schon daraus hervorgeht, daß die angeblich reinen Metalle meistens ein viel zu geringes Leitvermögen zeigten.

Als verwertbar erwiesen sich schließlich nur Messungen von Sedström an Au-Cu, Au-Ag, Au-Zn und Au-Cd sowie Ag-Zn und Ad-Cd[3]).

Au-Cu			Au-Ad.		
Gew% Cu	Mol% Cu	$\varkappa \cdot 10^{-3}$	Gew% Ag	Mol% Ag	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
0	0	44,0	0	0	44,0
3,3	9,5	14,8	2,7	4,9	25,0
			6,2	10,7	18,2

[2]) Sollte eine Nachprüfung dieser Vermutung ihre Unrichtigkeit erweisen, so bliebe als Erklärung der starken Herabsetzung der Leitfähigkeiten nur die Annahme übrig, daß dieselbe durch eine eigentümliche Struktur des heterogenen Gefüges bedingt sei. Stellt man sich nämlich vor, was nach einer Anzahl von Schliffbildern sehr wahrscheinlich ist (z. B. beim System MG—Si), daß sich um die Kristallite des in großer Menge vorhandenen, fast rein ausgeschiedenen Mg sich rings eine Schicht einer schlecht leitenden Verbindung (z. B. Mg_2Si) in der Weise gebildet habe, daß die elektrischen und Wärmestromlinien diese stets passieren müssen, so ist es einleuchtend, daß diese die Leitfähigkeiten stark herabsetzen kann, selbst wenn ihr prozentualer Anteil im Gefüge nur gering ist.

[3]) Dissertation Stockholm 1924 und Guertler, Metallographie. II. 2. Heft 6. Liefg. S. 433 ff.

Au-Zn

Gew% Zn	Mol% Zn	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
0	0	44,0
1,7	4,97	15,6
3,6	10,17	8,5

Au-Cd

Gew% Cd	Mol% Cd	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
0	0	44,0
3,2	5,5	17,4
10,6	17,2	8,9

Ag-Zn

Gew% Zn	Mol% Zn	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
0	0	37,0
3,5	5,65	21,4
7,4	11,6	13,5

Ag-Cd

Gew% Cd	Mol% Cd	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
0	0	37,0
4,2	4,03	29,3
9,1	8,75	21,0

Wenn auch die Punkte, die nun auf einer Kurve liegen sollen, etwas streuen, so ist doch die benachbarte Lage der Leitfähigkeitskurven beachtbar, während Legierungen mit anderswertigen Elementen Kurven zeigen, die ziemlich weit entfernt verlaufen (Fig. 9).

Eine andere auffällige Erscheinung ist, daß bei einigen Stäben mit kleinen Beimengungen der Wert $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ bei tiefen Temperaturen niedriger liegt als beim reinen Metall. Während er bei dem reinen Magnesium bei 87° abs. etwa bei 2,0 liegt, ist er z. B. bei Stab K 310 gleich 1,116 und bei Stab K 311 gleich 1,012. Auch Stab K 348 zeigt einen auffällig niedrigen Wert von 1,645 wie Stab K 325 von 1,762. Aehnliche Erscheinungen sind schon früher beobachtet worden. Es hat den Anschein, daß der Wert $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ bei kleinen Beimengungen (in Molprozent) zunächst etwas abnimmt, um dann über den des reinen Metalles zu steigen. Als Beispiel seien Messungen angeführt, die Schenk tn einer Wismut-Blei-Legierung machte.

Vol % Pb	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$
0,00	230
0,43	245
0,76	224
1,53	212
1,56	256
2,69	263
3,53	251

Bei 1,53% Pb erreicht $\frac{\lambda}{\varkappa}$ sein Minimum, um dann über den Wert des reinen Wismut anzusteigen.

Ferner deuten verschiedene Messungen an Eisen auf den erwähnten Verlauf der $\frac{\lambda}{\varkappa T}$-Kurve. Sie seien hier zusammengestellt:

	$\frac{\lambda}{\varkappa T}$ bei 273° abs.	Beobachter
Reines Eisen	3,20	Dittrich[4])
	3,23	Sedström[5])
0,1 % C	2,97	Lees[6])
	2,74	Jaeger u. Diesselhorst
1,0 % C	3,06	Lees
	3,10	Jaeger u. Diesselhorst

Messungen der Lorenz'schen Zahl an Kohlenstoffstählen haben besonders Honda und Simidu[7]) gemacht, die wie folgt ausgewertet werden konnten:

$\frac{\lambda}{\varkappa T}$ bei Kohlenstoffstählen.

T° abs.	303°	373°	473°	573°	673°
Schwed. Eisen	2,875	2,942	3,037	3,063	3,082
0,18 % C	2,613	2,807	2,630	2,625	2,759
0,44	2,599	3,044	3,029	3,063	3,125
0,64	2,585	2,515	2,700	2,852	2,939
0,80	2,668	2,751	2,844	3,005	3,168
1,02	2,792	2,650	2,764	2,998	3,111
1,30	2,488	2,437	2,480	2,655	2,790
1,50	2,599	2,380	2,480	2,698	2,783

Trägt man diese Werte in einem räumlichen Diagramm auf, so würde bei 0,18% C ein merkwürdiges Tal liegen, das auch bei Herabsetzung der etwas hoch liegenden Werte von 0,44% C erkennbar bliebe und sich besonders bei 30° bis zu etwa 0,8% C erstreckt.

Eine Erklärung für dieses Sinken von $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ bei kleinen Beimengungen konnte vorläufig nicht gefunden werden. Vielleicht ist es ein Zeichen von Vergütbarkeit der betreffenden Legierung.

[4]) Dissertation Breslau 1926.
[5]) Dissertation Stockholm 1924.
[6]) Guertler, Metallogr. 2. II. 8. 4. Lfg. S. 53 ff.
[7]) Science reports of the Tohoku imp. Univ. (1) 6. 111. u. 219.

Zusammenfassung.

1. Eine Methode, das Wärmeleitvermögen von Metallstäben zu messen, wird geschildert.

2. Das thermische und elektrische Leitvermögen von reinem Aluminium, Magnesium, Zink und einer Reihe von Mg-Legierungen wird im Bereich von —190° bis +200° C gemessen. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse werden die Wiedemann-Franz'sche Zahl λ und die Lorenz'sche Zahl $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ in diesem Temperaturbereich ermittelt.

3. Die reinen Metalle zeigen deutlich das Zunehmen der Kristallfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Ihr Wärmeleitvermögen ist nach hohen Temperaturen hin fast temperaturunhabhängig, während bei den Legierungen mit sinkenden Temperaturen in der Regel das Wärmeleitvermögen abnimmt.

4. Es zeigt sich (in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen) bei den reinen Metallen ein starkes Abfallen der $\frac{\lambda}{\varkappa T}$-Kurven und damit ein Ungültigwerden des Franz-Wiedemann'schen Gesetzes bei tiefen Temperaturen. Bei den Legierungen bewirkt das verhältnismäßig raschere Abfallen von $\varkappa$ bei tiefen Temperaturen nicht selten (aber keinesfalls durchweg) ein Größerwerden von $\frac{\lambda}{\varkappa \cdot T}$.

5. Die Abhängigkeit der Leitvermögen von der prozentualen Beimengung werden für die gemessenen Legierungen gezeigt. Es gewinnt nach dem z. Zt. vorliegenden Material den Anschein, als ob die Leitfähigkeit eines reinen Metalles durch gleiche Molprozente von Beimengungen gleicher chemischer Wertigkeit in derselben Weise beeinflußt wird.

6. Das eigenartige Abfallen der Werte von $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ von einigen Legierungen bei tiefen Temperaturen unter die Werte des reinen Metalles wird besprochen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau in der Zeit vom Dezember 1927 bis März 1929 ausgeführt. Dem Direktor des Institutes, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Eucken, bin ich für sein reges Interesse an der Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, mit denen er mich stets unterstützte, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Den Herren Dipl.-Ing. Seekamp und Dipl.-Ing. Hiller möchte ich an dieser Stelle für ihre liebenswürdige Hilfe beim Eichen der Thermoelemente und bei der rechnerischen Erfassung der Gaskorrektur bei den Wärmeleitfähigkeitsmessungen ganz besonders danken.

Breslau, im März 1929.

Lebenslauf.

Ich, Johannes S t a e b l e r , wurde am 27. Oktober 1904 als Sohn des Postinspektors Max Staebler in Konstadt, Kreis Kreuzburg, geboren. Dort besuchte ich von Ostern 1911 bis Herbst 1913 eine Privatschule und kam dann, als mein Vater nach Oels versetzt wurde, auf die dortige Seminar-Uebungsschule. Von Ostern 1914 bis Ostern 1923 besuchte ich das Gymnasium in Oels und legte dort meine Abiturientenprüfung ab. Nach 6-monatiger praktischer Arbeit im Reichsbahn-Ausbesserungswerk Oels bezog ich die Technische Hochschule Breslau, um mich dem Studium des Maschinenbaues zu widmen. Herbst 1927 machte ich meine Diplomprüfung in der Richtung Eisenbahn—Maschinenwesen. Seit dieser Zeit bin ich mit der vorliegenden Arbeit über Leichtmetall-Legierungen im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule beschäftigt gewesen.

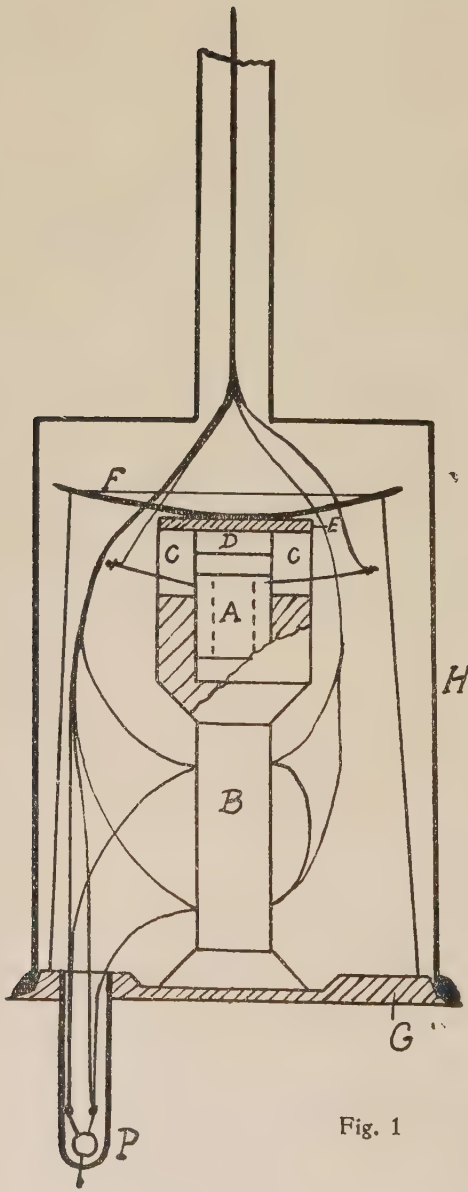

Fig. 1

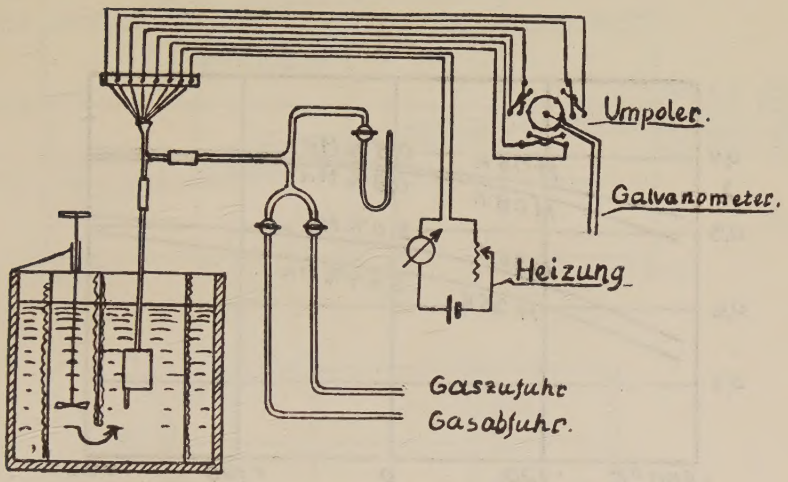
Umpoler.
Galvanometer.
Heizung
Gaszufuhr
Gasabfuhr.

Fig. 2

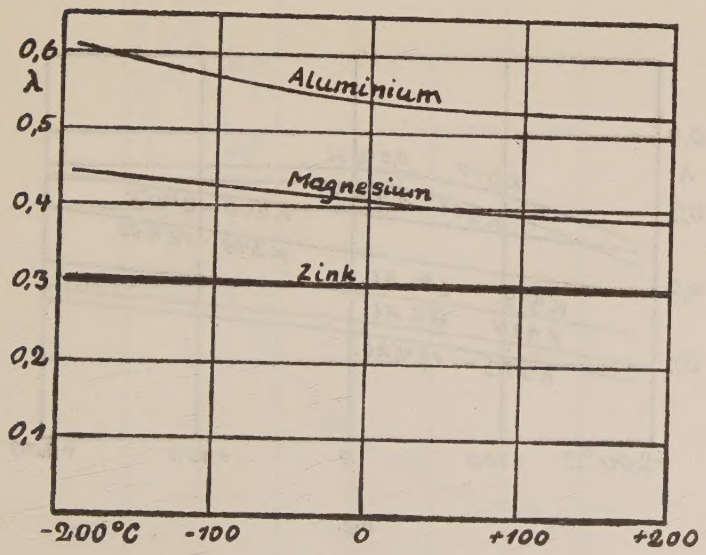
0,6
λ
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Aluminium
Magnesium
Zink
-200°C
-100
0
+100
+200

Fig. 3

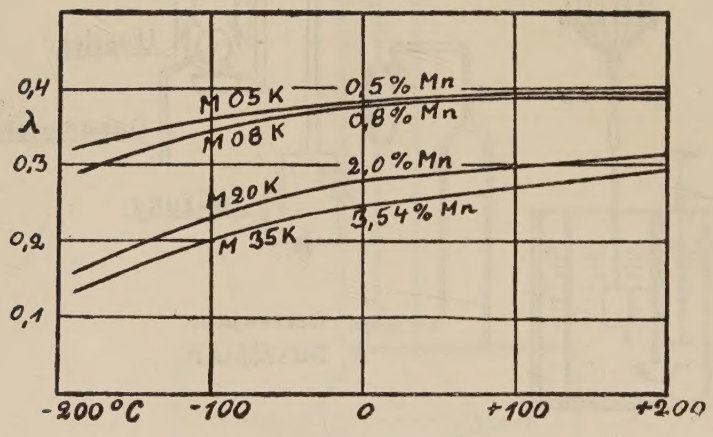
0,4
λ
0,3
0,2
0,1
M 05 K
M 08 K
M 20 K
M 35 K
0,5 % Mn
0,8 % Mn
2,0 % Mn
3,54 % Mn
-200 °C
-100
0
+100
+200

Fig. 4

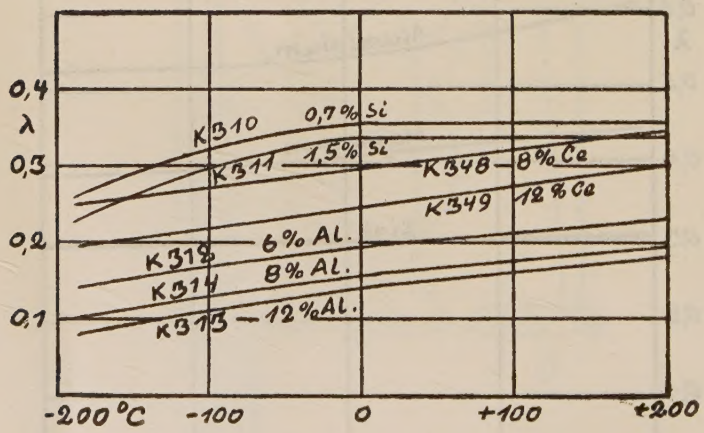
0,4
λ
0,3
0,2
0,1
K 310
K 311
K 312
K 314
K 313
0,7 % Si
1,5 % Si
6 % Al.
8 % Al.
12 % Al.
K 348
K 349
8 % Ce
12 % Ce
-200 °C
-100
0
+100
+200

Fig. 5

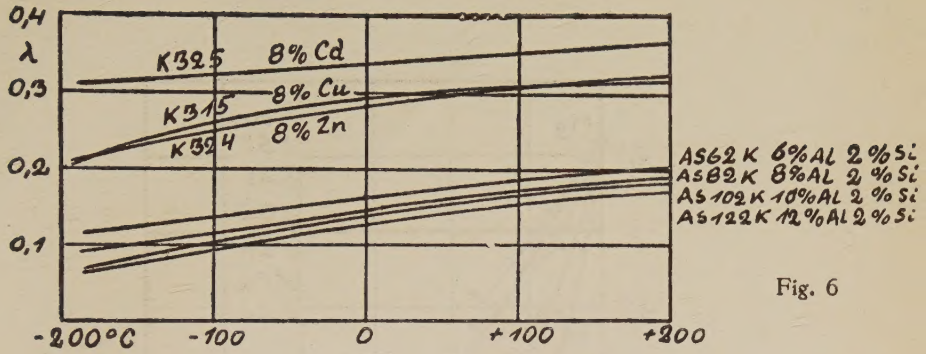
0,4
λ
0,3
0,2
0,1
K325 8% Cd
K315 8% Cu
K324 8% Zn
AS62K 6% Al 2% Si
AS82K 8% Al 2% Si
AS102K 10% Al 2% Si
AS122K 12% Al 2% Si
-200°C
-100
0
+100
+200

Fig. 6

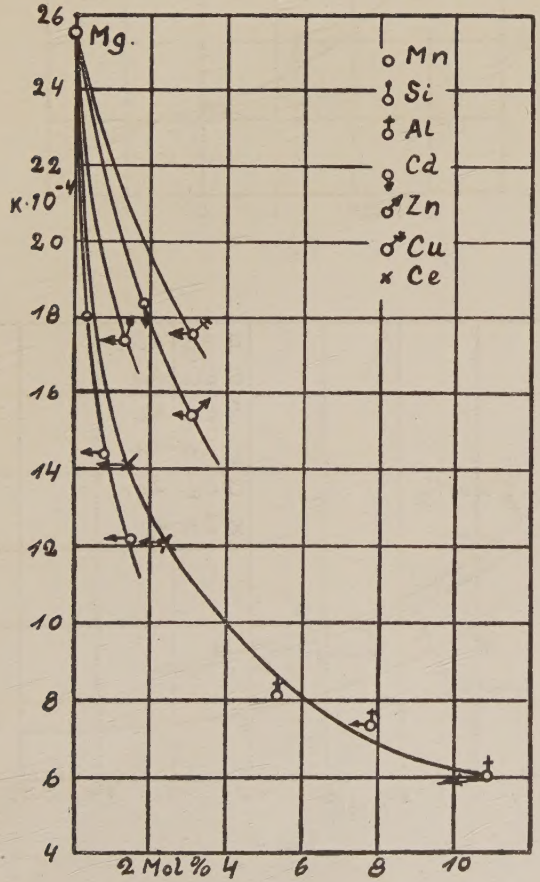
Mg.
Mn
Si
Al
Cd
Zn
Cu
Ce
K·10⁻⁴
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2 Mol %
4
6
8
10

Fig. 7

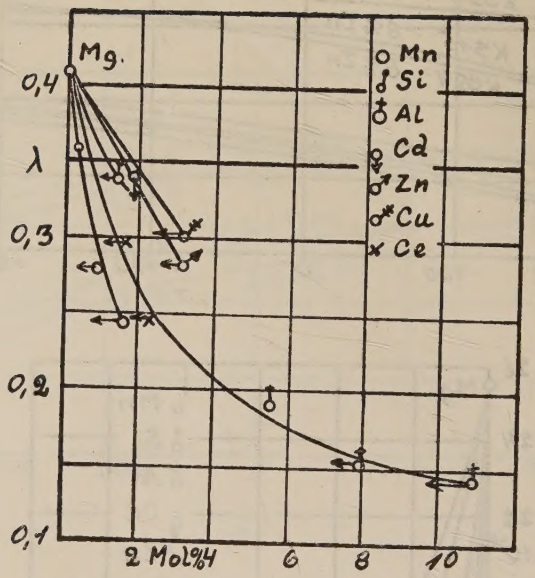
Mg.
0,4
λ
0,3
0,2
0,1
2 Mol%
4
6
8
10
Mn
Si
Al
Cd
Zn
Cu
Ce

Fig. 8

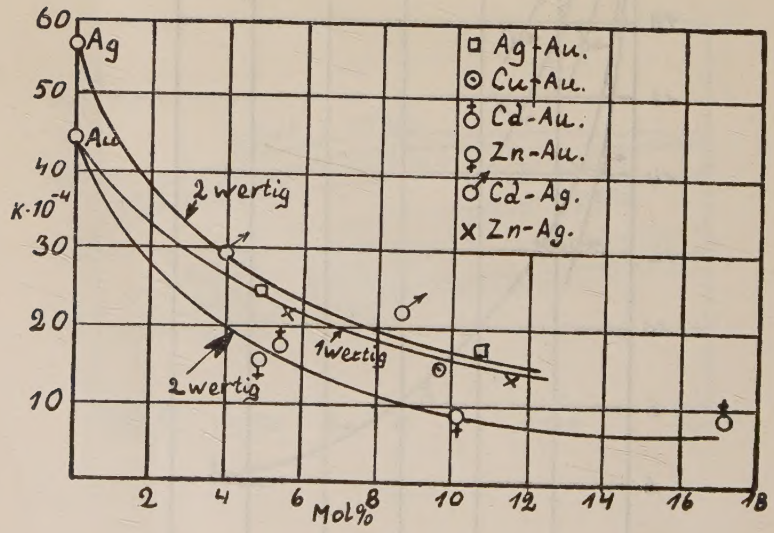
60
50
40
30
20
10
K·10⁻⁴
Ag
Au
2 wertig
1 wertig
2 wertig
2
4
6
Mol%
8
10
12
14
16
18
Ag-Au.
Cu-Au.
Cd-Au.
Zn-Au.
Cd-Ag.
Zn-Ag.

Fig. 9